

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Rec'd PCT/PTO

21 JAN 2005

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/009659 A1

(51) 国際特許分類: C08F 20/38, C09D 4/00, G02B 1/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009064

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 17 日 (17.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-212862 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002) JP  
特願2003-53696 2003 年 2 月 28 日 (28.02.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山 徳夫 (NAKAYAMA, Norio) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 飯島 朋範 (IIJIMA, Tomonori) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 林 豊治 (HAYASHI, Toyoharu) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

— USのための発明者である旨の申立て (規則4.17(iv))

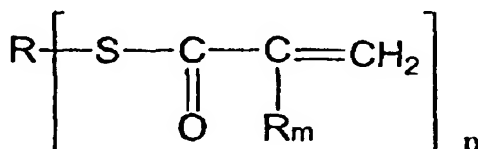
添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION CONTAINING ULTRAFINE INORGANIC PARTICLE

(54) 発明の名称: 無機超微粒子を含有する樹脂組成物



(1)

composition is characterized by containing: a thio(meth)acrylate compound and ultrafine inorganic particles. (1) (In the formula, connecting group R represents an aliphatic residue, aromatic residue, alicyclic residue, or heterocyclic residue or an aliphatic residue having in the chain an oxygen atom, sulfur atom, aromatic ring, aliphatic ring, or heterocycle; R<sub>m</sub>'s each independently represents hydrogen or methyl; and n is an integer of 1 to 4.)

(57) Abstract: A composition in which refractive index control is possible and which, when applied to a substrate such as a resin and cured, gives a film excellent in marring resistance and adhesion (especially to resins having thiourethane bonds or epithiosulfide bonds). The

[続葉有]



---

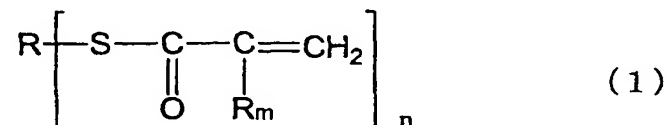
(57) 要約:

屈折率が調整可能であり、かつ樹脂などの基材に塗布・硬化すると耐擦傷性、密着性（特に、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性）に優れた組成物を提供するもので、

(a) チオ（メタ）アクリレート化合物 および

(b) 無機超微粒子

を含有することを特徴とする組成物。



（式中、連結基Rは脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、R<sub>m</sub>はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、nは1～4の整数を表す。）

## 明 細 書

## 無機超微粒子を含有する樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、無機超微粒子を含有する樹脂組成物および該組成物からなるコーティング剤、光学材料に関する。

## 背景技術

軽量性、耐衝撃性、着色性などの理由から、樹脂製レンズがガラスレンズに代わりメガネ用、カメラ用、光記録・再生用装置に用いるピックアップレンズ等のレンズ樹脂として急速に普及しており、ジェチレングリコールビス（アシルカーボネート）（D. A. C.）をラジカル重合したものや、ポリカーボネート（PC）、ポリメタクリル酸メタクリレート（PMMA）などが用いられてきた。これら樹脂製レンズはガラスに比べ、傷が付き易いという欠点を有しているため、その対策のひとつとして、多官能（メタ）アクリレートを紫外線（UV）により硬化させ、レンズ表面に緻密で固い膜（ハードコート膜）を形成させることが挙げられる。

また一方で、レンズ厚を薄くするために屈折率 $n_d=1.49\sim1.58$ 程度のD. A. C.、PC、PMMAなどの樹脂に代わる高屈折率の樹脂が求められ、チオール化合物とイソシアネート化合物を熱重合しチオウレタン結合を形成して得られる樹脂（ $n_d=1.60\sim1.67$ 程度）（特開平9-110956号）や、チオエポキシ化合物の開環熱重合によりエピチオスルフィド結合を形成して得られる樹脂（ $n_d=1.70$ 以上）（特開2002-194083号）などが提唱されている。

樹脂製レンズの多様化、とりわけ高屈折率化に伴い、ハードコート膜に対する要求も多様化し、十分な耐擦傷性、レンズとの密着性などの要求特性に加えて、近年では特に、レンズ表面とハードコート膜間で生ずる干涉縞が生じない（両者の屈折率を合わせる）ことが強く求められている。

光学材料をはじめとする基材と屈折率を合わせるといふかかる特性は、レンズのハードコート膜に限らず、ディスプレイの反射防止や、光記録媒体の表面保護、また審美性という観点から、樹脂材料、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料などの表面装飾や接着剤まで広範な分野において要求が根強い。

しかし、他の諸要求特性（耐擦傷性、密着性など）を満たしつつ、屈折率の調整、とりわけ高屈折率化も可能なハードコート膜の実現は難しいのが現状である。

特開平8-179123号には多官能アクリレートと酸化アンチモン、酸化スズ、

インジウムスズ混合酸化物、酸化セリウム、酸化チタンより選ばれる一種の高屈折率無機酸化物超微粒子より構成され、紫外線で硬化する方法が記載されている。

しかしながら、記載のペンタエリスリトールトリアクリレートなどの脂肪族（メタ）アクリレートの屈折率は元来1.5以下であるため、1.6以上ないし1.7以上の屈折率に調整するためには、多量の高屈折率無機酸化物超微粒子を含有させなくてはならず皮膜が脆くなる。さらにこれら脂肪族（メタ）アクリレート化合物を主成分とした組成物をレンズ用のハードコートとして用いた場合、前記チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性が不十分であり使用することはできない。

また、シランカップリング剤を主成分とし熱硬化により膜を形成する方法（ゾル・ゲル法）も広く用いられているが、この方法は非常に固く耐擦傷性が高く、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性も充分であるものの、膜を形成するためには高温かつ長時間の加熱条件が必要であり、液の保存安定性が通常1ヶ月以内であるなどの欠点を有している。

樹脂や、ガラスの表面に高屈折率層（膜）を形成する方法として酸化チタン、酸化ジルコニウムなど皮膜を、真空蒸着、スパッタリングなどにより形成する物理的手法もあるが、この方法は製膜速度などの点から生産性の問題があり、数nm程度の薄い層は設けることはできるが数 $\mu\text{m}$ 以上の均一かつ厚い層を設けることは現実的には難しい。

#### 発明の開示

本発明の課題は、基材に応じて屈折率が調整可能であり、かつ耐擦傷性、密着性（特に、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性）に優れたハードコート膜を簡便に形成できる組成物を提供することである。

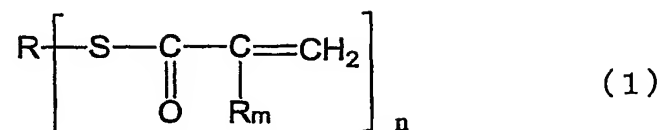
本発明者らは、上述の課題を解決するため鋭意研究を重ね、(a) 一般式(1)で表されるチオ（メタ）アクリレート化合物、(b) 無機超微粒子を必須成分として含有する組成物が、上記課題を解決すること、さらには液の保存安定性にも優れ、数nmの厚みから数 $\mu\text{m}$ 以上の透明なコート層を簡便に基材に形成することが可能であることを見出した。

さらに、(c)（チオ）ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物をさらに加えることにより、密着性（特に、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂への密着性）、表面硬度、耐擦傷性がより向上すること

また、(d) 水酸基含有（メタ）アクリレート化合物および(e)  $\beta$ -ジケトン化合物を添加した場合には、溶剤を実質的に添加しなくても利用が可能になり、人体・環境への負荷が少なくなるとともに、比較的厚い成形体を得ることも可能となることを見出し本発明を完成するに至った。

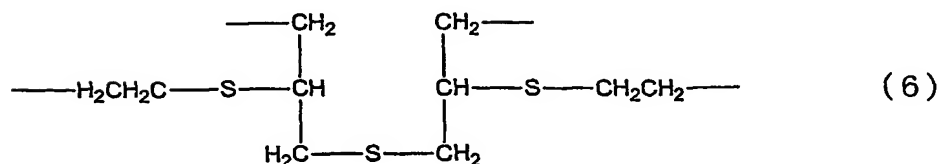
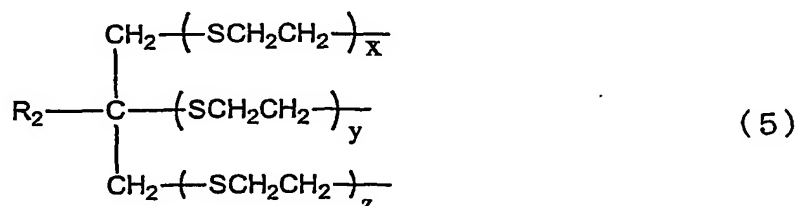
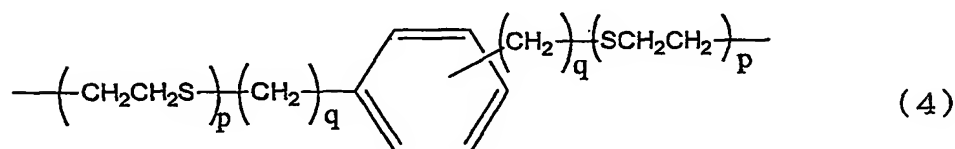
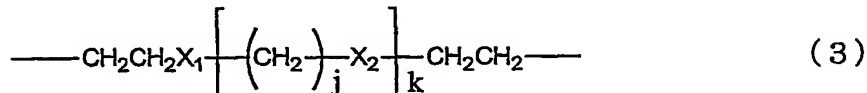
すなわち、本発明は、

〔１〕（ａ）一般式（１）で表されるチオ（メタ）アクリレート化合物 および  
（ｂ）無機超微粒子  
を含有することを特徴とする組成物



（式中、連結基Rは脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、 $\text{R}_m$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $n$ は1～4の整数を表す）

〔２〕一般式（１）における連結基Rが下記式（２）～（６）のいずれかで表される基である〔１〕記載の組成物



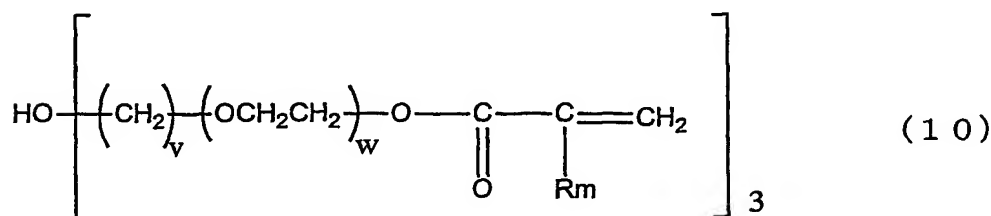
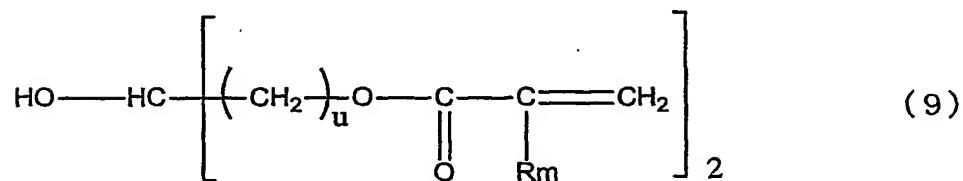
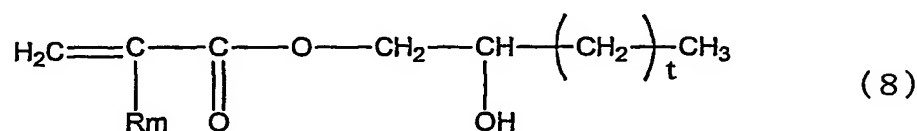
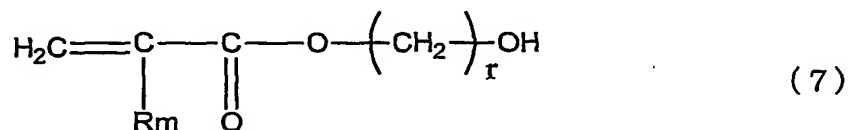
(式中 $R_1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R_2$ は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$ は酸素原子または硫黄原子を表し、 $i$ は1～5の整数、 $j$ は0～2の整数、 $k$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ はそれぞれ0または1を表す)

〔3〕(c) (チオ) ウレタン結合を有する (メタ) アクリレート化合物

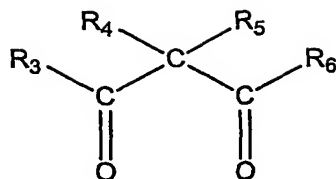
をさらに含有することを特徴とする〔1〕～〔2〕記載の組成物

〔4〕(d) 一般式(7)～(10)で表されるいずれか1種以上の水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物 および

(e) 一般式(11)で表される $\beta$ -ジケトン化合物  
をさらに含有することを特徴とする〔1〕～〔3〕記載の組成物



(式中、 $R_m$ は水素原子またはメチル基を表し、 $r$ 、 $t$ は1～4の整数、 $u$ はそれぞれ独立に1～4の整数、 $v$ はそれぞれ独立に1～4の整数、 $w$ はそれぞれ独立に0～4を表す)



(11)

(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ は水素原子、または一つが水素原子で他方が直鎖もしくは分岐した $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す。 $R_3$ 、 $R_6$ は水素原子、またはそれぞれ独立に水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、水酸基、脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、一つもしくはそれ以上のエーテル、エステル、チオエステル、ケトン基を鎖構造の中に含む $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表すか、または一つもしくはそれ以上の $C_2 \sim C_4$ アルキレン基と置換されてもよい $C_5 \sim C_{10}$ 環を $R_3$ 、 $R_6$ で形成する)

〔5〕チオウレタン結合またはエピチオスルフィド結合を有する樹脂板表面に塗布、紫外線硬化した膜厚 $2 \mu m$ の硬化膜が、

①碁盤目テープ法剥離試験(JIS-K5400)が評価点数6以上

②鉛筆引っ掻き試験値(JIS-K5400)が3H以上

であることを特徴とする請求項〔1〕～〔4〕記載の組成物

〔6〕〔1〕～〔5〕記載の組成物を含有するコーティング剤

〔7〕〔1〕～〔5〕記載の組成物を含有する光学材料(光記録媒体、レンズ、フィルム、導光版、光拡散シート、プリズムシート、封止材料、接着剤などの用途が挙げられる)

に関する。

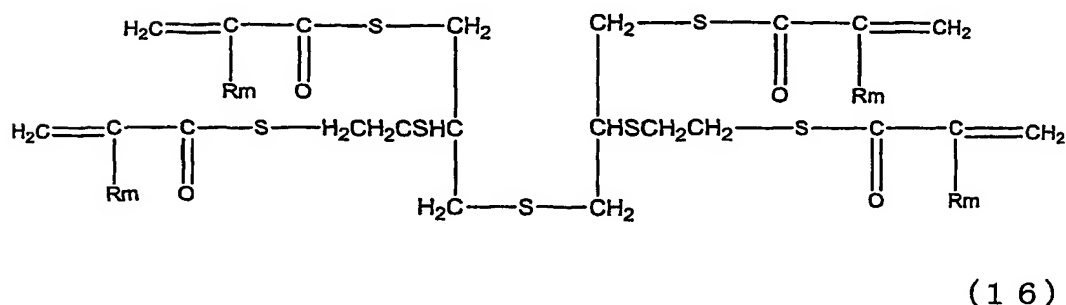
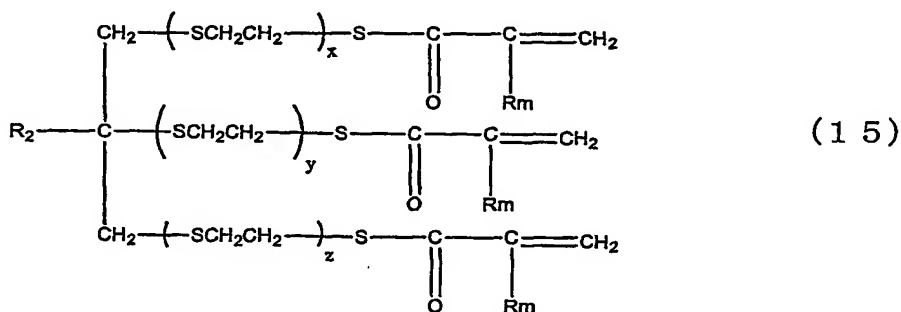
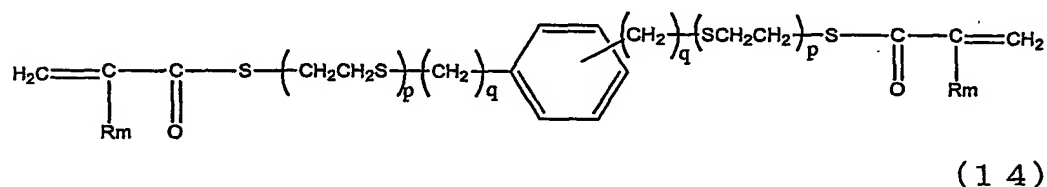
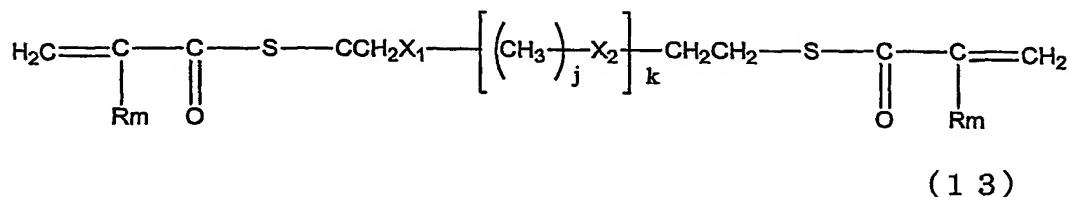
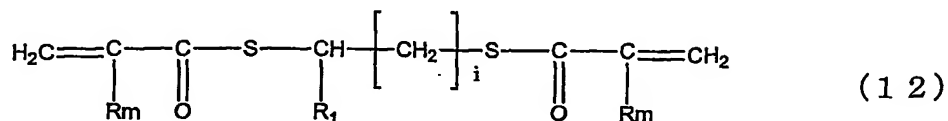
#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のコーティング用組成物は、(a)チオ(メタ)アクリレート化合物類および(b)無機超微粒子を含有する組成物であり、高屈折率化が可能であり、かつ密着性、耐擦傷性に優れるコート層を簡便に形成することができる。

本発明で用いる(a)チオ(メタ)アクリレート化合物は、前述の一般式(1)、より好ましくは連結基Rが上記式(2)～(6)のいずれかで表される基であるものが例示される。これらのチオ(メタ)アクリレート化合物は、硬化物の物性に応じて、1種あるいは、2種類以上を混合し用いてもよい。

これらのチオ(メタ)アクリレート化合物の製法は特開平9-25264号公報に記載されており、チオール化合物と、 $\beta$ -ハロプロピオン酸ハロゲン化合物または $\alpha$ -メチル- $\beta$ -ハロプロピオン酸ハロゲン化合物を塩基不存在下にて反応させ、

次いで脱ハロゲン化反応を行うことにより得られる。かかるチオ（メタ）アクリレート化合物として、さらにチオール化合物の入手し易さから好ましくは、下記式（12）～（16）で表される化合物などが挙げられる。



（式中Rmはそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、R<sub>1</sub>は水素原子、メチル基を表し、R<sub>2</sub>は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は酸素原子または硫黄原子を表し、iは1～5の整数、jは0～2の整数、k、p、q、



x、y、z はそれぞれ0または1を表す)

より具体的には、

n=1として、(メタ) アクリロイルチオメチルベンゼン、ベンジルチオエチルチオ(メタ) アクリレート、n=2として、1, 2-ビス(メタ) アクリロイルチオエタン、1, 3-ビス(メタ) アクリロイルチオプロパン、1, 4-ビス(メタ) アクリロイルチオブタン、1, 6-ビス(メタ) アクリロイルチオヘキサン、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルエーテル、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルスルフィド、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオメタン、1, 2-ビス(メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 3-ビス(メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 4-ビス(メタ) アクリロイルチオベンゼン、1, 2-ビス(メタ) アクリロイルチオメチルベンゼン、1, 3-ビス(メタ) アクリロイルチオメチルベンゼン、1, 4-ビス(メタ) アクリロイルチオメチルベンゼン、1, 2-ビス(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ) メチルベンゼン、1, 3-ビス(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ) メチルベンゼン、1, 4-ビス(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ) メチルベンゼン、n=3として、1, 2-ビス(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ)-3-(メタ) アクリロイルチオプロパン、1, 2, 3-トリス(2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ) プロパン、n=4として、ビス-2-(メタ) アクリロイルチオエチルチオ-3-(メタ) アクリロイルチオプロパン) スルフィド等が例示できる。

一般式(1)で表されるチオ(メタ) アクリレート化合物の製造に用いられるチオール化合物は、脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を有し、かつ、メルカプト基を1つ以上有する化合物である。具体的には、モノチオール化合物(メルカプト基: 1個)として、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、ブチルメルカプタン、アミルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ヘプチルメルカプタン、オクチルメルカプタン、ノニルメルカプタン、シクロペンチルメルカプタン、シクロヘキシルメルカプタン、フルフリルメルカプタン、チオフエノール、チオクレゾール、エチルチオフエノール、ベンジルメルカプタン、ベンジルチオエチルメルカプタン

ポリチオール化合物(メルカプト基: 2~4個)として、1, 2-エタンジチオール、1, 2-プロパンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 2, 3-プロパントリチオール、1, 1-シクロヘキサンジチオール、1, 2-シクロヘキサンジチオール、ビスクロ[2, 2, 1]ヘプター-exo-cis-2, 3-ジチオール、1, 1-ビス(メルカプトメチル)シクロヘキサン、ジエチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、ジエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ビス(2-メルカプトエチル)エーテル、エチレングリコールビス(2-メルカプトアセテート)、

エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンビス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトプロピオネート)、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 2-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2-ビス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2-ビス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 4-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 4-トリス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 4-トリス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラメルカプトベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (メルカプトメチル) ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (2-メルカプトエチル) ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (2-メルカプトエチレンオキシ) ベンゼン、2, 2'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-チオビス-ベンゼンチオール、4, 4'-ジメルカプトビフェニル、4, 4'-ジメルカプトビベンジル、2, 5-トルエンジチオール、3, 4-トルエンジチオール、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、2, 4-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、4, 5-ジメチルベンゼン-1, 3-ジチオール、9, 10-アントラセンジメタンチオール、1, 2-ビス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、

1, 2-ビス (2-メルカプトエチルチオメチル) ベンゼン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチルチオメチル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-メルカプトエチルチオメチル) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 2, 4-トリス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 3, 5-トリス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラキス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラキス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラキス (2-メルカプトエチルチオ) ベンゼン、ビス (2-メルカプトエチル) スルフィド、ビス (2-メルカプトエチルチオ) メタン、1, 2-ビス (2-メルカプトエチルチオ) エタン、1, 3-ビス (2-メルカプトエチルチオ) プロパン、1, 2, 3-トリス (2-メルカプトエチルチオ) プロパン、テトラキス (2-メルカプトエチルチオメチル) メタン、1, 2-ビス (2-メルカプトエチルチオ) プロパンチオール、2, 5-ジメルカプト-1, 4-ジチアン、ビス (2-メルカプトエチル) ジスルフィド、3, 4-チオフエンジチオール、1, 2-ビス (2-メルカプトエチル) チオ-3-メルカプトプロパン、ビス- (2-メルカプトエチルチオ-3-メルカプトプロパン) スルフィド等が挙げられる。

また、 $\beta$ -ハロプロピオン酸ハロゲン化合物または $\alpha$ -メチルー $\beta$ -ハロプロピオン酸ハロゲン化合物としては、具体的には、 $\beta$ -クロロプロピオン酸、 $\beta$ -ブロモプロピオン酸、 $\alpha$ -メチルー $\beta$ -クロロプロピオン酸、 $\alpha$ -メチルー $\beta$ -クロロプロピオン酸等の酸クロライド、酸プロマイドが挙げられるが反応性等から、 $\beta$ -クロロプロピオン酸および $\alpha$ -メチルー $\beta$ -クロロプロピオン酸の酸クロライドがより好適に用いられる。

組成物に含まれる (メタ) アクリレート化合物類の内、チオ (メタ) アクリレート化合物の量を調整することにより屈折率を調節することできるが、(メタ) アクリレート化合物類重量の内、好ましくは1重量%以上、より好ましくは5重量%以上、さらに好ましくは10重量%以上である。

(b) 無機超微粒子としては、金属酸化物、金属硫化物などの金属カルコゲン化物、または金属弗化物が好ましく、具体的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、硫化亜鉛、硫化アンチモン、弗化ネオジウム、弗化ランタニウム、弗化マグネシウム、弗化ナトリウム、弗化カルシウム、弗化リチウムなどがあげられ、用途、目的、またコートする樹脂の屈折率に応じて超微粒子の種類、配合量を適宜調整することにより、屈折率を調整することができる。

具体的には、屈折率を高めるためには、高屈折率の無機超微粒子を配合する。特に1.7以上の屈折率を実現するためには、屈折率が波長546nmにおいて、1.

8以上のものが好ましく、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化セレン、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化ランタニウム、酸化ネオジウム、硫化亜鉛、硫化アンチモンを1成分以上含有する超微粒子であり、好ましくは、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化亜鉛を1成分以上含有する無機超微粒子である。

逆に、組成物を反射防止用途、光学材料を接合する接着剤などに使用する場合で組成物の屈折率を下げる方向に調整したい場合には、チオ（メタ）アクリレートの屈折率よりも低い1.6以下の屈折率の無機超微粒子、具体的には二酸化ケイ素、弗化ネオジウム、弗化ランタニウム、弗化マグネシウム、弗化ナトリウム、弗化カルシウムなどの無機超微粒子を配合しても良い。

なお、コーティング等を施す樹脂の透明性を確保することを目的とする場合には、コート層の厚みが2  $\mu\text{m}$ の時、波長400～600 nmにおける平均透過率80%以上が好ましく、90%以上がより好ましい。

2成分以上含有する無機超微粒子とは、具体的には1種類の無機超微粒子の表面に他の無機物を1種類以上被覆した構造（コアシェル構造）、2種類以上の成分により結晶構造を形成するものなどである。

無機超微粒子の粒子径は、好ましくは1～50 nm、より好ましくは1～20 nm、さらに好ましくは1～10 nmである。粒子径が50 nmより大きい場合、粒子による散乱により透明なコート層を得にくくなり、また1 nmより小さい場合、屈折率が向上しにくくなる。

また無機超微粒子の製造方法として、大きくは粉碎法と合成法に分けられる。さらに合成法としては蒸発凝縮法、気相反応法などの気相法、コロイド法、均一沈殿法、水熱合成法、マイクロエマルジョン法などの液相法などがある。

本発明に用いる無機超微粒子の製造法は特に制限されるものではないが、粒径、組成の均一性、不純物などの点から、合成法により製造したものが好ましい。それぞれの無機超微粒子は、溶剤、水などに分散安定性化した後、コーティング剤を調製するのが好ましく、大きな屈折率低下がない程度に、 $\gamma$ -グリシドオキシプロピルトリメトキシシランや（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、カルボン酸などの有機酸、ポリビニルピロリドン、ポリビニールアルコールなどの高分子を添加、またはそれらを微粒子表面に化学的結合（表面修飾）させるなどの方法により分散安定化させたものが好適に用いられる。

無機超微粒子の含有量は組成物に含まれる（メタ）アクリレート化合物類の総重量100重量部に対して1～400重量部、好ましくは5～300重量部、より好ましくは10～200重量部である。

超微粒子の含有量が少ないと屈折率の向上は期待できないが、逆に多いとコート膜に欠陥を生じたり、基材との密着性が損なわれたりする。なお、無機超微粒子は1

種類のみならず、2種類以上配合してもよい。また、同成分で形状、粒径の異なる粒子を2種類以上配合してもよい。

(a) チオ(メタ)アクリレート化合物および(b)無機超微粒子を含有する組成物に、(c)(チオ)ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物をさらに加えることにより、樹脂への密着性、とりわけチオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂に対しても密着性が向上し、また表面硬度、耐擦傷性も向上する。

(c)(チオ)ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物は、ジイソ(チオ)シアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートの反応により得られ、具体的には、ジイソ(チオ)シアネートとして、プロパンジイソ(チオ)シアネート、ヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、イソホロンジイソ(チオ)シアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソ(チオ)シアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソ(チオ)シアネート、トリレンジイソ(チオ)シアネート、4,4-ジフェニルメタンジイソ(チオ)シアネート、キシレンジイソ(チオ)シアネート、ノルボルネンジイソ(チオ)シアネート、メチルノルボルネンジイソ(チオ)シアネート、

ヒドロキシ(メタ)アクリレートとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシドールメタクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどをそれぞれ組合せた反応により得られるウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーなどが挙げられる。

これらのうち、硬化後の硬度を上げるためには、官能基は2つ以上が好ましく、さらに好ましくは3つ以上であり、ヒドロキシ(メタ)アクリレートにペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートを用いたものが特に好ましい。

なお、これら(チオ)ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物は、硬化物の物性に応じて、1種あるいは、2種類以上を混合し用いてもよい。

組成物中の各成分、(a)チオ(メタ)アクリレート化合物、(b)無機超微粒子、(c)(チオ)ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物の好ましい割合は、表面硬度、密着性などの点から以下の範囲である。

- (イ) (a):(c) = 1重量% : 99重量% ~ 99重量% : 1重量%、好ましくは5重量% : 95重量% ~ 95重量% : 5重量%、より好ましくは10重量% : 90重量% ~ 90重量% : 10重量%
- (ロ) (b) / ((a) + (b) + (c)) = 1重量%以上90重量%以下、好ましくは5重量%以上80重量%以下、より好ましくは10重量%以上70重量%以下である。

また、チオ（メタ）アクリレート化合物、（チオ）ウレタン（チオ）ウレタン結合を有するまた組成物中、無機超微粒子の量が少ない場合屈折率の調整が難しくなるが、逆に多い場合、膜が脆くなったり密着性が不足する。

また（a）チオ（メタ）アクリレート化合物と（b）無機超微粒子を含有する組成物にさらに（d）式（7）～（10）で表されるいずれか1種以上の水酸基含有（メタ）アクリレート化合物および（e） $\beta$ -ジケトン化合物を加えた場合、溶剤を実質的に添加しなくても利用が可能になるため、人体・環境への負荷が少なくなるとともに、比較的厚い成形体を得ることも可能となる。

無機超微粒子は一般的に、親水性有機溶媒に分散安定化する傾向にあるが、同様の傾向が水酸基を含有した親水性（メタ）アクリレートに分散する場合にも見られる。さらに $\beta$ -ジケトン化合物を加えることにより、チオ（メタ）アクリレート化合物と無機超微粒子を分散安定化する傾向が見られる。

（d）水酸基含有（メタ）アクリレート化合物としては、（7）～（10）で表されるもの、具体的には以下ものがあげられる。

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート（=HE（M）A）、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート。

4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイロキシ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート

これらは、1種あるいは、2種類以上を混合し用いてもよい。

組成物の安定性の観点から、（a）チオ（メタ）アクリレート化合物、（b）無機超微粒子（d）水酸基含有（メタ）アクリレート化合物の好ましい割合は以下の範囲である。

（ハ）（a）：（d）＝1重量％：99重量％～99重量％：1重量％、好ましくは5重量％：95重量％～95重量％：5重量％、より好ましくは10重量％：90重量％～90重量％：10重量％

チオ（メタ）アクリレート化合物が少ないと高い屈折が期待できず、水酸基含有（メタ）アクリレート化合物が極端に少ない場合、良好な分散性は得られない。

（ニ）（b）／（（a）＋（b）＋（d））＝1重量％以上90重量％以下、好ましくは5重量％以上80重量％以下、より好ましくは10重量％以上70重量％以下である。

組成物中、無機超微粒子が少ない場合、屈折率の調製が難しくなり、多い場合は溶剤が実質的に加えないため、組成物のゲル化・白濁化、無機超微粒子の凝集・沈殿を起こしやすくなる。

(e)  $\beta$ -ジケトン化合物として具体的には(11)で表されるもの、より具体的には2,4-ペンタンジオン(=アセチルアセトン)、3-メチル-2,4-ペンタンジオン、3-イソプロピル-2,4-ペンタンジオン、2,2-ジメチル-3,5-ヘキサジオン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン、1,3-シクロペンタジオン、アセト酢酸、ジメチルマロネート、メトン等があげられる。

$\beta$ -ジケトン化合物の添加量は、無機超微粒子100重量部に対して0.1~100重量部、好ましくは、1~50重量部、より好ましくは5~30重量部である。加える量が少ない場合、良好な分散は得られず、多い場合チオ(メタ)アクリレートの硬化性に影響を及ぼす可能性がある。

なお、(a)、(b)成分に(c)~(e)成分を全て添加することにより、上述の諸物性(樹脂への密着性、表面硬度、耐擦傷性、分散安定化等)を向上させることはより好ましい。

また、いずれの組成においても、さらに、硬化物の物性を調整するため、1分子中に2個以上(メタ)アクリロイルオキシ基を有するチオアクリレート以外のアクリル系オリゴマー/モノマーも配合しても良い。

具体的には、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(メタ)アクリル酸付加物、1,1,3,3,5,5-ヘキサ((メタ)アクリロキシ)シクロトリホスホゼン、1,1,3,3,5,5-ヘキサ(メタ)アクリロキシエチルオキシ)シクロトリホスホゼン等が挙げられる。

また、1分子に1個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する(メタ)アクリル系モノマーも粘度の調整などの目的で配合してもよい。具体的には、イソアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレートフェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボ

ニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸グリシジル、2-(メタ) アクリロイロキシエチル-コハク酸、2-(メタ) アクリロイロキシエチルフタル酸、イソオクチル (メタ) アクリレート、イソミリスチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリロイルモルホリン等が挙げられる。

また、数個のビニル基やチオール基を有する反応性モノマーも粘度調製や硬化性の制御を目的に添加しても良い。

具体的には、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、酢酸ビニル、トリメチロールプロパンビス (2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパンビス (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトール (3-メルカプトプロピオネート) 等が挙げられる。

また、紫外線や熱による硬化を促進させるため、光または熱重合開始剤を配合してもよい。

光重合開始剤としてはとしては、一般に市販されているもので構わないが、特に例示すると、ベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 651)、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 184)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 ダロキュアー 1173 ランベルティ-社製品 エサキュアー KL200)、オリゴ (2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン) (ランベルティ-社製品 エサキュアー KIP150)、(2-ヒドロキシエチル) -フェニル) -2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン) (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 2959)、2-メチル-1 (4-(メチルチオ) フェニル) -2-モルフォリのプロパン-1-オン (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 907)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1 (4-モルフォリノフェニル) -ブタノン-1 (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 369)、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルフォスフィンオキシサイド (チバスペシャルティ-ケミカルズ (株) 製品 イルガキュアー 819)、ビス (2, 6-ジメトキシベンゾイル) -2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキシサイド (チバスペシャルティ-



イーケミカルズ (株) 製品 CGI 403)、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド(=TMDPO BASF社製ルシリンTPOチバスペシャリティーケミカルズ (株) 製品 グロキュアーTPO)、チオキサントンまたはその誘導体など1種、あるいは2種以上混合して用いる。

また、光増感作用の目的により第三アミン、例えばトリエタノールアミン、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、イソペンチルメチルアミノベンゾエートなどを添加しても良い。

熱重合開始剤としては、主として過酸化ベンゾイル(=BPO)などの過酸化物、アゾビスイソブチルニトリル(=AIBN)などのアゾ化合物が用いられる。配合する量は通常、組成物((メタ)アクリレート+無機超微粒子)100重量部に対し、0.1~10重量部程度である。

光(熱)重合開始剤は一般的に加える量が少ない場合、良好な硬化性が得られず、多すぎても量に比例した性能は得られず逆に分解生成物が硬化物の物性に濁り等悪影響を及ぼす。

溶剤を加える場合は、水あるいは極性有機溶媒、すなわちメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール、ジメチルホルムアミド、N, N'-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、低極性溶媒トルエンなどが挙げられるコーティング液の粘度は基材へのコーティングの方法により調整されるが、好ましくは、0.1cp~10000cpでありより好ましくは、0.5cp~500cpであり、さらに好ましくは1cp~100cpである。

コーティング用組成物には目的に応じて、これらの他に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、シリコン系界面活性剤などの各種添加剤が配合することができる。

ハードコート膜の密着性、表面硬度の評価方法としては、それぞれ碁盤目テープ法剥離試験(JIS-K5400)、鉛筆引っ掻き試験値(JIS-K5400)が挙げられ、樹脂板表面に塗布、紫外線硬化した膜厚2 $\mu$ mの硬化膜が、

①碁盤目テープ法剥離試験(JIS-K5400)の評価点数が好ましくは6以上、より好ましくは8以上である。

②鉛筆引っ掻き試験値(JIS-K5400)が好ましくは3H以上、より好ましくは4H以上である。

また、組成物の保存安定性は室温保管で好ましくは1ヶ月以上、冷蔵庫(4℃)保存で6ヶ月以上より好ましくは室温保管で6ヶ月以上、冷蔵庫(4℃)保存で1年以上である。

#### ・[コート方法、硬化方法、成型方法]

基材へコートする場合は、ディップ、スピncコート、スプレーなどの方法をとることができる。

光重合に必要な光源としては、低圧、高圧、超高圧の各種水銀ランプ、ケミカルランプ、メタルハライドランプなどを用いることができる。光重合を行う時間は、好ましくは1秒から10分である。1秒より短いと十分に光硬化が行われず、10分より長いと、コート皮膜、基材の劣化が起き着色、ワレなどが起こる場合がある。硬化は基材へコートした後、必要に応じて溶媒の乾燥を行う。乾燥温度、時間は用いる溶剤の沸点により決定される。

熱重合に必要な温度条件は一般的には50℃以上、好ましくは80℃以上であるが、用いる溶媒の沸点、基材の耐熱温度、熱重合開始剤の種類により決定される。

実質溶剤などの揮発成分を含まない場合、ガラスモールドとガスカートよりなる成型モールドに注入し光硬化させ、数mm以上の厚板を得ることが可能である。

#### [本発明の組成物の用途]

本発明の組成物は屈折率が調整可能であり、かつ樹脂などの基材に塗布・硬化すると耐擦傷性、密着性に優れ、透明性が非常に高いため、広い範囲で使用できる。

すなわち、本組成物をコートすることにより、眼鏡、カメラ用レンズ、光記録・再生用機器のピックアップレンズ、フィルムレンズのハードコート膜として使用できる他、液晶ディスプレイ、ELディスプレイ、CRTディスプレイ用反射防止層、液晶素子に用いられる色分解用カラーフィルターの反射防止層、案内板、標識、ポスター等のいわゆる印刷物の表面を保護し印刷物表面からの光の反射を低減させるために用いられる印刷物表面保護フィルム、さらには窓材、ライトカバー、ヘルメットシールドの反射防止層に使用できる。

さらには光記録媒体の表面保護材料、高密度記録光媒体の読み取り、書込み用高屈折率膜として、審美性という観点から、樹脂材料、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料、人口大理石などの表面装飾用材料として、レンズ、光導波路などの光学材料接合用の接着剤としても使用できる。

また、成形モールド、金型などを使用することにより、眼鏡レンズ、ピックアップレンズ、プリズムシート、マイクロレンズアレイとしても成形可能である。

以下、作製例、実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は作製例、実施例に限定されるものではない。

#### 1. 無機超微粒子分散液の調製

##### 作製例1

##### 酸化チタン超微粒子の合成と分散液の調製

オキシ塩化チタン・塩酸水溶液 (Fluka 試薬 塩酸: 38~42%、Ti: 約

15%)を7.5ml (Ti: 0.036mol相当)をイオン交換水1000mlに溶解させた。70℃の温度にて攪拌した。5時間後、青みを帯びた酸化チタンコロイド水溶液を得た。

イオン透析によりコロイド水溶液のPHを5付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、さらに分散剤としてアクリル酸1.0gを加え、充分攪拌することにより、固形分重量20%の酸化チタンのメチルセロソルブ分散液を得た。得られたゾル液の一部をメッシュに滴下し、電子顕微鏡観察試料を作製し、観察したところ、平均粒子径が5nmの酸化チタン結晶であることが確かめられた。

#### 作製例2

##### 酸化ジルコニウム超微粒子の合成と分散液の調製

オキシ塩化ジルコニウム8水和塩10.5g (和光純薬工業試薬 Zr: 0.036mol相当)をイオン交換水1000mlに溶解させた。その後100℃の温度にて攪拌した。20時間後、青みを帯びた酸化ジルコニウムコロイド溶液を得た。イオン透析によりコロイド水溶液のPHを4付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、さらに分散剤として、アクリル酸1.0gを加え、充分攪拌することにより、固形分重量20%酸化ジルコニウムのメチルセロソルブ分散液を得た。平均粒子径は10nmであった。

#### 作製例3

##### 酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子の合成と分散液の調製

作製例1の方法により青みを帯びた酸化チタンコロイド溶液を得た。

そのコロイド溶液にオキシ塩化ジルコニウム8水和物を6.4g (Zr: 0.020mol相当)を添加し、反応液の温度を100℃にし、5時間攪拌を行った。その結果、青白色を帯びたスラリー状のゾル液が得られた。イオン透析によりコロイド水溶液のPHを5付近まで調節した後、濃縮法により溶媒をメチルセロソルブに変換し、さらに分散剤として、アクリル酸1.0gを加え、充分攪拌することにより、固形分重量20%酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子のメチルセロソルブ分散液を得た。

#### 作製例4

##### 酸化亜鉛超微粒子の合成と分散液の調製

エタノール720mlに水酸化ナトリウム2.6g (0.066mol)を溶解させ、さらに硝酸亜鉛6水和物4.8g (Zn: 0.016mol相当)を添加し、反応液の温度を70℃にし、2hr攪拌をおこなった。2hrほどで白色沈殿を生じたので、遠心分離により沈殿を回収し、メタノールで5回洗浄した。メチルセロ

ソルブを加え、分散剤としてポリビニルピロリドン 1.0 g を加え十分攪拌し、固形分重量 20 % の分散液を得た。  
平均粒子径は 5 nm であった。

#### 作製例 5

##### 硫化亜鉛超微粒子の合成と分散液の調製

過塩素酸亜鉛 6 水和物 3.7 g (0.010 mol) をメタノール 30 ml に溶解し、オクタンチオールを 2.9 g (0.020 mol) 加え、反応液を室温で攪拌した。そこにヘリウムに対し、硫化水素濃度が 5 体積% になるよう調整した混合ガスを 20 分導入しながら攪拌した。さらに 20 分間ガスの導入無しで攪拌した。この操作を 2 回繰り返した後、窒素ガスを 10 分間導入しながら、攪拌を行ったところ、青白色のコロイド溶液が得られた。アンモニアガスを導入しながら攪拌を行うと白色の沈殿が得られた。沈殿を遠心分離により回収し、メタノールで 5 回洗浄した後、テトラヒドロフランを加え十分攪拌し、固形分重量 20 % の分散液を得た。

#### 作製例 6

##### 酸化スズ超微粒子分散液の調製

多木化学株式会社製 酸化スズの 10 重量% 水溶液 (商品名セラメース C-10、酸化スズ粒子径 2 nm) 20.0 g 中の水を濃縮法によりメチルセロソルブに変換し、さらに分散安定されるため、アクリル酸を 1.0 g 加え十分攪拌し、固形分重量 10 % のメチルセロソルブ分散液を得た。

#### 作製例 7

##### 酸化アンチモン超微粒子分散液の調製

日産化学株式会社製 酸化アンチモンのメタノール分散液 (商品名 AMT-130 S、酸化アンチモン粒子径 10 ~ 20 nm) のメタノールを濃縮法によりメチルセロソルブに変換し、さらに分散安定されるため、アクリル酸を 1.0 g 加え十分攪拌し、固形分重量 20 % のメチルセロソルブ分散液を得た。

#### 作製例 8

##### 酸化アルミニウム超微粒子分散液の調製

日産化学株式会社製 酸化アルミニウムの 20 重量% 水分散液 (商品名アルミナゾルー 520、酸化アルミニウム粒子径 10 nm × 20 nm) 10.0 g 中の水を濃縮法によりメチルセロソルブに変換し、さらに分散安定されるため、アクリル酸を 1.0 g 加え十分攪拌し、固形分重量 20 % のメチルセロソルブ分散液を得た。

## 作製例 9

二酸化ケイ素（シリカ）超微粒子分散液の調製

日産化学株式会社製 二酸化ケイ素超微粒子の 30 重量% MIBK 分散液（商品名 コロイダルシリカ スノーテックス MIBK-ST 粒子径 10～20 nm）を固形分重量 20% に MIBK にて希釈したものを分散液とした。

## 2. 本発明の組成物の調製と評価

### 実施例 1

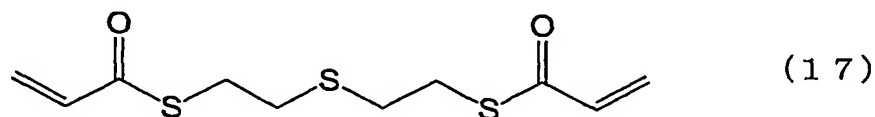
作製例 1 で得られた酸化チタンの 20% メチルセロソルブ分散液を 10.0 g（固形分 2.0 g）（分散液として 76.9 重量部）、ビスー2-アクリロイルチオエチルスルフィドを 1.04 g（8.0 重量部）、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学 商品名 UA-306H）を 0.26 g（2.0 重量部）混合後、エチルセロソルブ 3.0 g（23.0 重量部）を加えた。さらに光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド（TMDPO）を 0.17 g（1.3 重量部）、Si 系界面活性剤（日本ユニカー（株）製 商品名 FZ-2110）を添加し、充分攪拌しコーティング用組成物を調製し、後述の方法で評価を行った。（アクリレート成分 100 重量部、超微粒子成分 15.4 重量部）

### 実施例 2～15

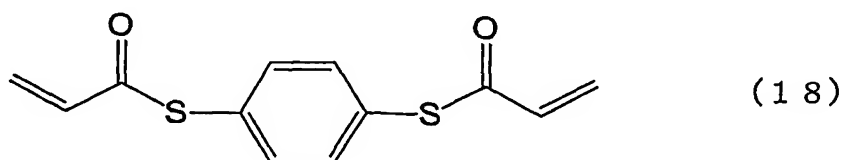
表 1 に示す組成に変えたこと以外は実施例 1 と同様の操作により、実施例 2～15 の各組成物を調製し、後述の方法で評価を行った。

なお、チオ（メタ）アクリレートとして式（17）～（22）を用いた。

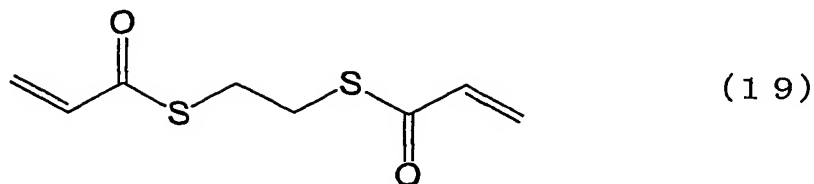
《チオアクリレート-1：ビスー2-アクリロイルチオエチルスルフィド》



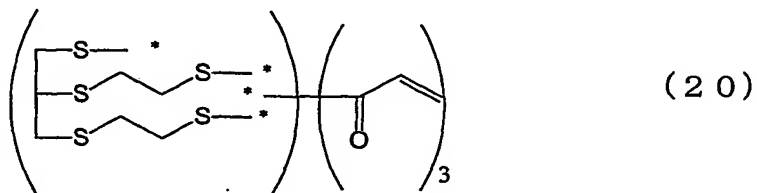
《チオアクリレート-2：1, 4-ビスアクリロイルチオベンゼン》



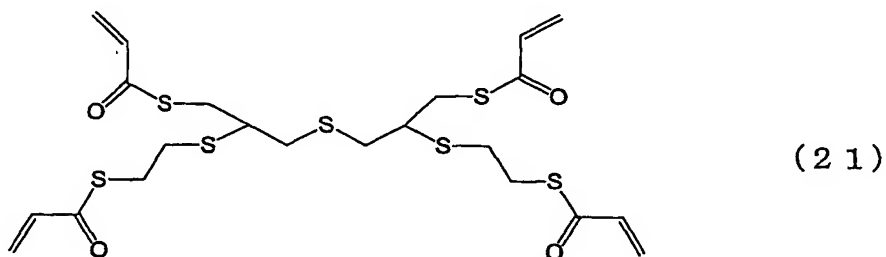
《チオアクリレート-3：1，2-ビスアクリロイルチオエタン》



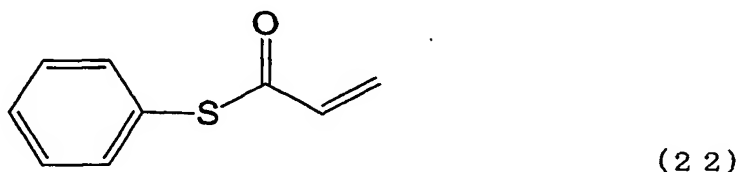
《チオアクリレート-4：1，2-ビス(2-アクリロイルチオエチルチオ)-3-アクリロイルチオプロパン》



《チオアクリレート-5：ビス-(2-アクリロイルチオエチルチオ-3-アクリロイルチオプロピル)スルフィド》



《チオアクリレート-6：ビスアクリロイルチオベンゼン》



#### 比較例1

ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを2.6g(80重量部)、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー(共栄社化学 商品名UA-306H)を0.65g(20重量部)混合後、エチルセロソルブ10.0g(308重量部)を加えた。さらに光開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド(T

MDPO)を0.17g(5.2重量部)、Si系界面活性剤(日本ユニカー(株)製 商品名FZ-2110)を添加し、充分攪拌しコーティング用組成物を調製し、後述の方法で評価を行った。

#### 比較例2～7

表1に示す組成に変えたこと以外は比較例1と同様の操作により、比較例2～7の各組成物を調製し、後述の方法で評価を行った。

高屈折率コーティング用組成物の評価は以下の通りに行った。

実施例1～15、比較例1～7で調製したそれぞれのコーティング液を、それぞれ厚み2mmの石英板、ポリカーボネート(PC)板、ポリメチルメタクリレート(PMMA)板上にスピコートにて塗布し、室温で1時間乾燥させた後、メタルハライドランプ(強度120W/cm)を60秒間照射し、厚み0.5～2μmのハードコート膜を形成した。

また、実施例10については、同じくスピコート後、室温で1時間乾燥させた後、熱風乾燥機中で、50℃で10分熱処理後、さらに30分100℃で熱処理をおこなった。なお、評価結果は表1に載せた。

#### ① 屈折率：

石英板に形成したコート層をエリプソメトリー(JASCO社製 M-150)により測定した。また、無機超微粒子を配合しない物との屈折率差を $\Delta n$ であらわした。

#### ②耐擦傷性：

000番の鉄ウールでコーティング膜および比較としてPMMA板(三菱レーヨン製)を擦り、傷つきの程度をPMMA板との比較から判断し、三段階で評価した

○…PMMAより傷付き性少ない  $\Delta$ …PMMAと同等 ×…PMMAより傷がつく

その結果、いずれも○(PMMAより傷付き性少ない)であった。

#### ③ 耐光性試験：

石英板にコートしたサンプルについて、ソーラーシュミレーターで200時間照射した。

○…黄変がない  $\Delta$ …黄変あり ×…膜脆化

その結果、実施例1においてわずかに $\Delta$ (黄変)が見られたものの、その他はいずれも○(黄変がない)であった。

#### ④密着性試験：

JIS K5400 碁盤目テープ法によった。コーティング膜付き基材(PC、PMMA)表面にカッターガイド(JIS K5400規定)を用い、カッターナイフにて2mm間隔で切れ目を入れ、4mm<sup>2</sup>のマスを25個形成させる。その

上へセロファン粘着テープ（J I S Z 1 5 2 2 規定）を強く押し付け、急に引っ張った後コート被膜の残っているマス目をカウントした。

評価点数

1 0 : 剥がれがなし

8 : 欠損部の剥がれが全体の 5 % 以内

6 : 欠損部の剥がれが全体の 5 ~ 1 5 % 以内

4 : 欠損部の剥がれが全体の 1 5 ~ 3 5 % 以内

2 : 欠損部の剥がれが全体の 3 5 ~ 6 5 % 以内

0 : 欠損部の剥がれが全体の 6 5 % 以上

その結果、基材（P C、P M M A）に対しいずれも 1 0（剥がれがなし）であった。

⑤外観、透過率：

目視観察でクラックなどが認められず石英板上にコートしたサンプルについて、目視観察でクラックなどが認められず、膜透過率計（島津U V 2 2 0 0）により 4 0 0 n m ~ 6 0 0 n m 間の透過率を測定した。

○：4 0 0 n m ~ 6 0 0 n m 間で透過率が 9 0 % 以上

△：4 0 0 n m ~ 6 0 0 n m 間での透過率 8 0 ~ 9 0 %

×：4 0 0 n m ~ 6 0 0 n m 間での透過率 8 0 % 以下

⑥組成物の保存安定性

実施例 1 ~ 1 5、比較例 1 ~ 7 で調製したそれぞれを褐色のサンプル瓶に入れ完全密閉し、室温で 1 ヶ月、4 °C で 6 ヶ月、暗室にて静置保管し変化を調べた。

○：液のゲル化がなく、粘度変化もなし

△：液のゲル化はないが、粘度が変化した。

×：液がゲル化した。

その結果、いずれも室温で 1 ヶ月、4 °C とも ○：液のゲル化がなく、粘度変化も見られなかった。



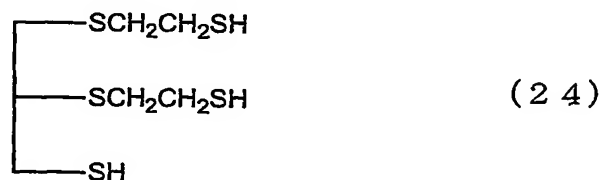
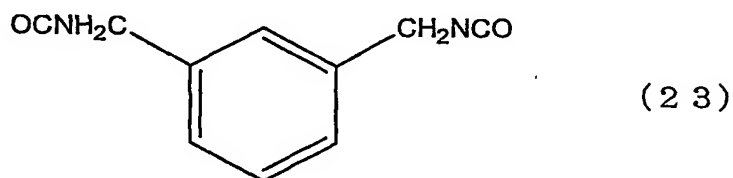


### 3. 本発明の組成物を含有するハードコート剤の調製と評価

#### 作製例 10

##### チオウレタン結合を有する樹脂の作製 (1)

式 (23) で表される *m*-キシリレンジイソシアナート 36.4 g、式 (24) で表される 1, 2-ビス (2-メルカプトエチル) チオ-3-メルカプトプロパン 33.6 g とジブチルチンジクロライド 0.01 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で 1 時間脱泡した。1  $\mu$ m テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 40℃ から 120℃ まで徐々に昇温させながら、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて 3 時間アニール処理し、樹脂板 (厚さ 5 mm) を得た。

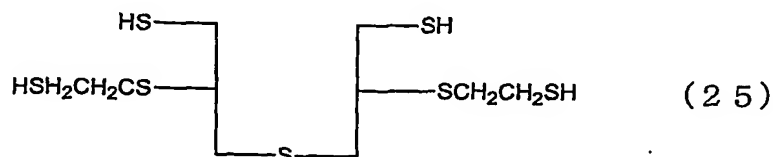


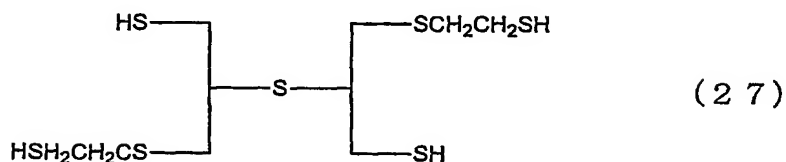
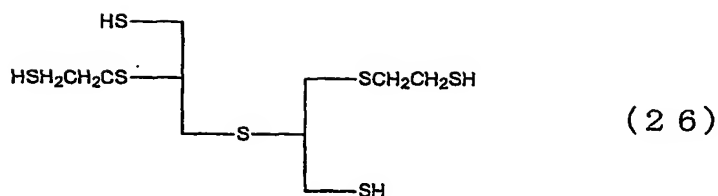
#### 作製例 11

##### チオウレタン結合を有する樹脂の作製 (2)

*m*-キシリレンジイソシアナート 37.6 g、式 (25) ~ (27) で表される異性体混合物 33.6 g とジブチルチンジクロライド 0.01 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で 1 時間脱泡した。1  $\mu$ m テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 40℃ から 120℃ まで徐々に昇温させながら、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて 3 時間アニール処理し、樹脂板 (厚さ 5 mm) を得た。

(25) / (26) / (27) = 80 / 10 / 10 (モル比)

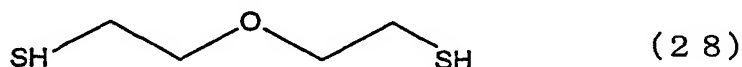




### 作製例 1 2

#### チオウレタン結合を有する樹脂の作製 (3)

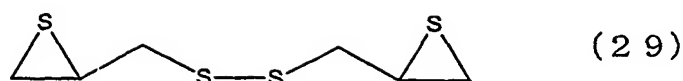
m-キシリレンジイソシアナート 37.6 g、式 (28) で表されるビス-2-メルカプトエチルエーテル 27.6 g とジブチルチンジクロライド 0.01 g、内部離型剤として Z e l e c U N (S T E P A N 社) 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で 1 時間脱泡した。1  $\mu$ m テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに注入した。このモールドを 40℃ から 120℃ まで徐々に昇温させながら、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃ にて 3 時間アニール処理し、樹脂板 (厚さ 5 mm) を得た。



### 作製例 1 3

#### エピチオスルフィド結合を有する樹脂の作製 (1)

式 (29) で表される、ビス (2, 3-エピチオプロピル) ジスルフィド 70.0 g、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン 0.014 g と N, N-ジシクロヘキシルメチルアミン 0.07 g を加えて攪拌し、減圧下で 1 時間脱泡した。3  $\mu$ m テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガスケットよりなる成型モールドに 4 時間かけ注入した。このモールドを 30℃ で 10 時間保温した後、30℃ から 80℃ まで徐々に昇温し、20 時間で重合を行った。重合終了後、徐々に



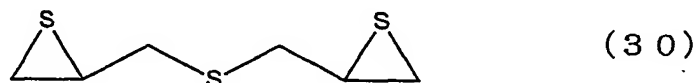
冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃にて3時間アニール処理し、樹脂板（厚さ5mm）を得た。

#### 作製例 14

エピチオスルフィド結合を有する樹脂の作製 (2)

式 (30) で表される、ビス (β-エピチオプロピル) スルフィド 70.0 g にトリブチルアミン 0.35 g を加えて攪拌し、減圧下で1時間脱泡した。3 μm テフロン（登録商標）フィルターにて濾過後、成型モールドに4時間かけ注入した。このモールドを30℃で10時間保温した後、30℃から120℃まで徐々に昇温し、20時間で重合を行った。重合終了後、徐々に冷却し樹脂をモールドから取り出した。得られた樹脂 120℃にて3時間アニール処理し、樹脂板（厚さ5mm）を得た。

なお、作製例 10～14 で作製した樹脂板は、後述の評価を実施する前、表面に付着した内部離形剤を除去するために、1重量% NaOH 水中に20分間浸漬した後、充分水洗いを行い、室温で乾燥させた。



#### 実施例 16

作製例 9 の粒子径 10～20 nm の二酸化ケイ素 20% MIBK 分散液を 4.0 g（固形分 0.8 g）（分散液にして 171 重量部）、ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを 1.17 g（50 重量部）、ペンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジイソシアネートウレタンプレポリマー（共栄社化学 商品名 UA-306 I）を 1.17（50 重量部）g、アクリル酸 0.2 g（9 重量部）混合後、トルエン 3.0 g（128 重量部）を加えた。さらに光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド（TMDPO）0.07 g（3 重量部）を加え、充分攪拌しコーティング用組成物を調製し、後述の方法で評価を行った。

#### 実施例 17～22

表 2 に示す組成に変えたこと以外は実施例 16 と同様の操作により、実施例 17～22 の各組成物を調製し、後述の方法で評価を行った。

### 比較例 8

実施例 1 において、粒子径 10～20 nm の二酸化ケイ素 20% M I B K 分散液を加えずにコーティング液を調製し、後述の方法で評価を行った。

### 比較例 9

実施例 1 において、ビスー 2-アクリロイルチオエチルスルフィドをビスー 2-アクリロイルオキシエチルエーテル (= ジエチレングリコールジアクリレート A l d r i c h 社試薬) に変更する以外同様のコーティング液を調製し、後述の方法で評価を行った。

### 比較例 10

実施例 1 において、ビスー 2-アクリロイルチオエチルスルフィドをトリメチロールプロパントリアクリレート (共栄社化学 製品名 ライトアクリレート TMP-A) に変更する以外同様のコーティング液を調製し、後述の方法で評価を行った。

ハードコート剤の評価は以下の通りに行った。

実施例 16～22、比較例 8～10 のそれぞれを作製例 10～14 の樹脂板にスピコートにて塗布し、熱風乾燥機中で、40℃ 1 分間乾燥させた後、120 W / c m タイプのメタルハライドランプ (365 nm の波長での光強度 118 mW / c m<sup>2</sup>) を 20 秒間照射し、厚み 2 μ m のハードコート膜を形成した。なお、厚みの確認は触針式表面形状測定器 (D e k T a k III アルバック社製) にて行った。

なお、評価結果は表 2 に載せた。

#### ⑦密着性試験

作製例 10～14 で作製した樹脂板に実施例 16～22、比較例 8～10 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、J I S K 5 4 0 0 碁盤目テープ法によった。コーティング膜付き基材表面にカッターガイド (J I S K 5 4 0 0 規定) を用い、カッターナイフにて 2 mm 間隔で切れ目を入れ、4 mm<sup>2</sup> のマス目を 25 個形成させる。その上へセロファン粘着テープ (J I S Z 1 5 2 2 規定) を強く押し付け、急に引っ張った後コート被膜の残っているマス目をカウントした。

#### 評価点数

- 10 : 剥がれがなし
- 8 : 欠損部の剥がれが全体の 5 % 以内
- 6 : 欠損部の剥がれが全体の 5 ～ 1 5 % 以内
- 4 : 欠損部の剥がれが全体の 1 5 ～ 3 5 % 以内
- 2 : 欠損部の剥がれが全体の 3 5 ～ 6 5 % 以内
- 0 : 欠損部の剥がれが全体の 6 5 % 以上

#### ⑧鉛筆硬度試験

作製例 10 により得られた樹脂板の上に実施例 16～22、比較例 8～10 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、について、J I S - K 5 4 0 0 に準じ、手かき法により試験をおこなった。

評価は塗膜のすり傷で評価する方法にて行い、鉛筆の固さ 9 H～6 B の範囲で調べた。

#### ⑨耐擦傷性試験

作製例 10 により得られた樹脂板の上に実施例 16～22、比較例 8～10 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて、0000 番のスチールウール（日本スチールウール（株）製）で 200 g の荷重をかけ、10 往復、表面を摩擦し、傷のついた程度を目視で次ぎの段階で判断した。

A：1 cm×3 cm の範囲に全く傷がつかない。

B：上記範囲内に 1～10 本の傷がつく。

C：上記範囲内に 10～30 本の傷がつく。

D：上記範囲内に無数の傷がつく。

#### ⑩耐光性試験

作製例 10 により得られた樹脂板の上に実施例 16～22、比較例 8～10 のそれぞれを用いて 作製した膜付きサンプルについて、ソーラーシュミレーターで 200 時間照射後に剥離 試験を実施し、照射前後での状態変化を調べた。

○：密着性変化なし

△：密着性わずかに低下

×：密着性大幅に低下

#### ⑪外観、透過率

作製例 10 により得られた樹脂板の上に実施例 16～22、比較例 8～10 のそれぞれを用いて作製した膜付きサンプルについて外観を目視により、透過率を膜透過率計（島津 UV 2200）により 400 nm～600 nm 間の透過率を測定した。

○：400 nm～600 nm 間で透過率が 90% 以上

△：400 nm～600 nm 間での透過率 80～90%

×：400 nm～600 nm 間での透過率 80% 以下

その結果、いずれも○であった。

#### ⑫ハードコート剤の保存安定性

実施例 16～22、比較例 8～10 で調製したそれぞれを褐色のサンプル瓶に入れ完全密閉し、室温で 1 ヶ月、4℃で 6 ヶ月、暗室にて静置保管し変化を調べた。

○：液のゲル化がなく、粘度変化もなし

△：液のゲル化はないが、粘度が変化した。

×：液がゲル化した。

その結果、いずれも室温で 1 ヶ月、4℃とも○：液のゲル化がなく、粘度変化も見られなかった。

表2

		備考	実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22	比較例 8	比較例 9	比較例 10
組成	(a)成分											
	チオアクリレート-1	*1)	50					50	50	50		
	チオアクリレート-2	*2)					50					
	チオアクリレート-3	*3)		50								
	チオアクリレート-4	*4)			50							
	チオアクリレート-5	*5)				50						
	アクリル酸		9	9	9	9	9			9	9	9
	ジエチレングリコールジアクリレート										50	
	TMP-A	*9)										50
	ZnO <sub>2</sub> (固形分20%)	作製例2						171 (34)				
評価結果	ZnO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> (固形分20%)	作製例3							171 (34)			
	SiO <sub>2</sub> (固形分20%)	作製例9	171 (34)	171 (34)	171 (34)	171 (34)	171 (34)				171 (34)	171 (34)
	(C)成分	*6)			50							
	カルタアクリレート	*10)	50	50		50	50	50	50	50	50	50
	開始剤		3	3	3	3	3	3	3	3	13	13
	溶剤							128	128			
	メチルセロソルブ											
	トルエン		128	128	128	128	128			128	128	128
	(a):(c)		50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	50:50	—	—
	(b)割合	b:(a+b+c)成分(%)	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	25.3	0	0
評価結果	合計	重量部	411	411	411	411	411	411	411	411	411	411
	⑦密着性試験	チオアクリレート	10	10	10	10	10	8	8	0	10	0
		チオアクリレート	10	10	10	10	10	8	8	0	10	0
		チオアクリレート	10	8	10	10	8	8	8	0	10	0
		エポキシ	10	10	10	10	10	8	8	0	10	0
		エポキシ	10	10	10	10	10	8	8	0	10	0
	⑧鉛筆硬度試験	チオアクリレート	5H	5H	5H	5H	4H	4H	4H	4H	H	4H
		チオアクリレート	A	A	A	A	A	B	B	C	D	B
		チオアクリレート	O	O	O	O	O	O	O	—	O	—
		チオアクリレート										
		チオアクリレート										

\*1)ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィド \*5)ビス-(2-アクリロイルチオエチルチオ-3-アクリロイルチオプロピル)スルフィド

\*2)1,4-ビスアクリロイルチオベンゼン \*6) UT-1:ペンタエリスリトールトリアクリレート-ヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー(共栄社化学製)

\*3)1,2-ビスアクリロイルチオエタノールジイソシアネートウレタンプレポリマー(共栄社化学製) \*9)TMP-A:トリメチロールプロパントリアクリレート(共栄社化学製)

\*4)1,2-ビス(2-アクリロイルチオエチルチオ)-3-アクリロイルチオプロパン \*10) UT-2:ペンタエリスリトールトリアクリレート

#### 4. 本発明の組成物を含有する光学材料の作製と評価

##### 実施例 2 3

作製例 3 と同様の方法でまず無機超微粒子として固形分重量 20% 酸化ジルコニウム被覆酸化チタン超微粒子のメタノール分散液を得た。さらに濃縮法によりメタノールを 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (=HEMA) に変換し、固形分重量 30% に調製した。その際液はゲル化傾向にあった。無機超微粒子重量に対し 20 重量% のアセチルアセトンを加え充分攪拌した。液は徐々に解膠し、その後室温にて放置してもゲル化傾向は見られなかった。その HEMA 無機超微粒子分散液を 5.0 g (HEMA: 70 重量部、無機超微粒子: 30 重量部、アセチルアセトン: 6 重量部) とり、ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィドを 1.65 g (35 重量部)、光開始剤として 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド (TMDP O) を 0.05 g (1 重量部) 加え充分攪拌し 1  $\mu$ m テフロン (登録商標) フィルターにて濾過後、ガラスモールドとガasket よりなる成型モールドに注入した。120 W/cm タイプのメタルハライドランプ (365 nm の波長での光強度 118 mW/cm<sup>2</sup>) を 60 秒間照射した。その結果、厚み 1 mm の透明樹脂板を得た。得られた樹脂板の平均透過率は 82.3% であり、アッベ屈折計にて測定したところ、屈折率 (E 線) が 1.69、アッベ数は 30 であった。

##### 実施例 2 4 ~ 2 8

表 3 に示す組成に変えたこと以外は実施例 2 3 と同様の操作により、実施例 2 4 ~ 2 8 記載の各組成物を調製し評価を行った



表3

		備考	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
組成	(a)成分		23	24	25	26	27	28
		*1)	35	17.5	35	35	35	35
	(b)成分	*2)		17.5				
		作製例3	30	30	30		30	30
	(d)成分	*11)				30		
			70	70		70	20	30
					70			
							50	
								40
			6		6	6	6	6
			1	1	1	1	1	1
			33:67	33:67	33:67	33:67	33:67	33:67
		b:(a+b+d)成分(%)	22	22	22	22	22	22
評価結果	重量部		142	142	142	142	142	142
	透過率		82.3	81.8	82.2	80.2	81.8	81.7
	屈折率(E線)		1.69	1.69	1.69	1.65	1.69	1.68
	アッパ数		30	28	30	39	28	27

\*1)ビス-2-アクリロイルチオエチルスルフィド \*11): SnO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>複合酸化物超微粒子  
 \*2)1,4-ビスアクリロイルチオベンゼン (日産化学社製 HX-300M1)

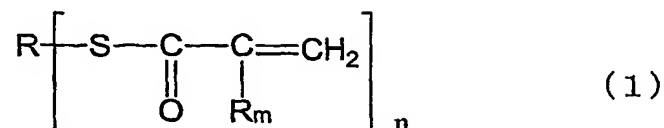
### 産業上の利用可能性

本願発明の樹脂組成物は、チオ（メタ）アクリレート化合物および無機超微粒子を必須成分とし、紫外線で硬化することにより、任意に屈折率が調節でき、耐擦傷性に優れるコート層を形成することができるため、コーティング剤や光学材料分野、より具体的には、高屈折率眼鏡レンズのハードコート、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、ELディスプレイなどの反射防止用途、高密度記録光媒体の読み取り、書込み用高屈折率膜、光学フィルター等の光学部材、さらにプラスチック材料、金属材料、セラミックス材料、ガラス材料等の意匠性の向上を目的とした表面コーティング剤などの用途に有用である。

特にハードコート剤として、チオウレタン結合、エピチオスルフィド結合を有する樹脂表面に対しても、密着性、硬度において優れるため、メガネレンズ、カメラ用のレンズ、光記録・再生用機器のピックアップレンズ等のハードコート剤などに広く応用することができる。

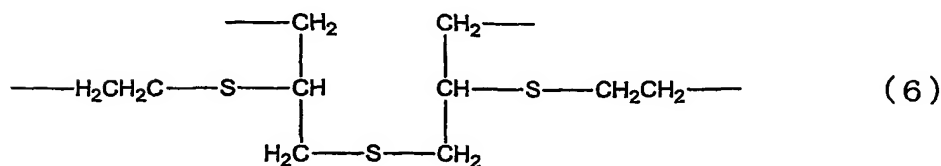
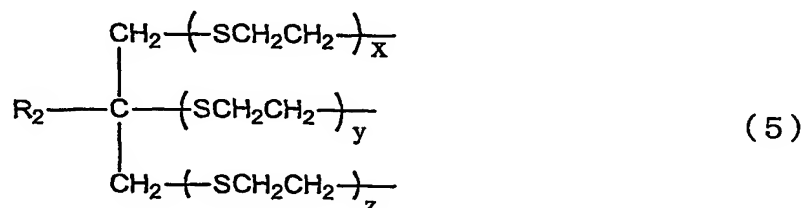
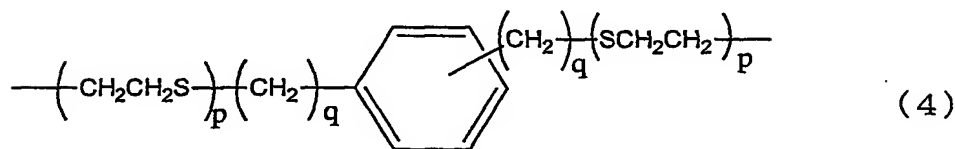
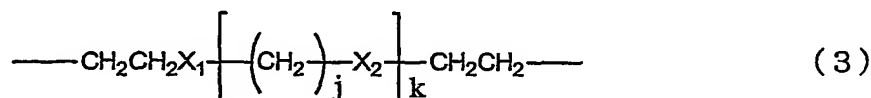
## 請 求 の 範 囲

1. (a) 一般式 (1) で表されるチオ (メタ) アクリレート化合物 および  
 (b) 無機超微粒子  
 を含有することを特徴とする組成物。



(式中、連結基Rは脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、もしくは、鎖中に酸素原子、硫黄原子、芳香環、脂肪族環または複素環を有する脂肪族残基を表し、 $\text{R}_m$ はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $n$ は1～4の整数を表す。)

2. 一般式 (1) における連結基Rが下記式 (2) ～ (6) のいずれかで表される基である請求項1記載の組成物。



(式中  $R_m$  はそれぞれ独立に水素原子またはメチル基を表し、 $R_1$  は水素原子、メチル基を表し、 $R_2$  は水素原子、メチル基またはエチル基を表し、 $X_1$ 、 $X_2$  は酸素原子または硫黄原子を表し、 $i$  は 1～5 の整数、 $j$  は 0～2 の整数、 $k$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $x$ 、 $y$ 、 $z$  はそれぞれ 0 または 1 を表す)

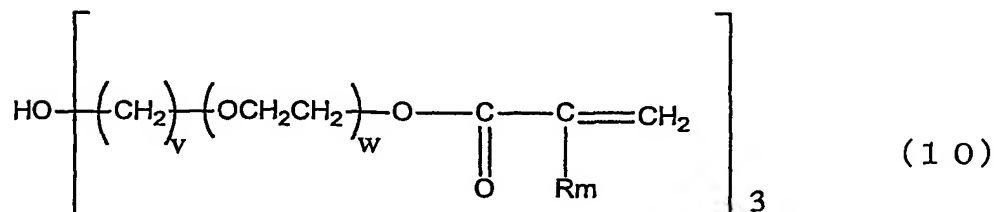
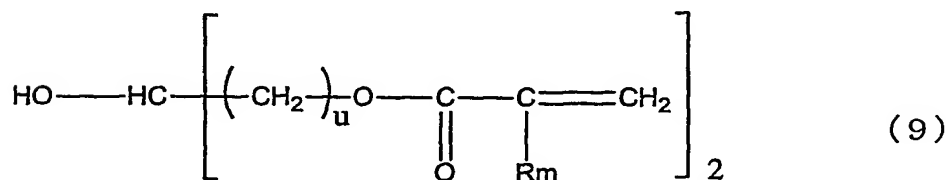
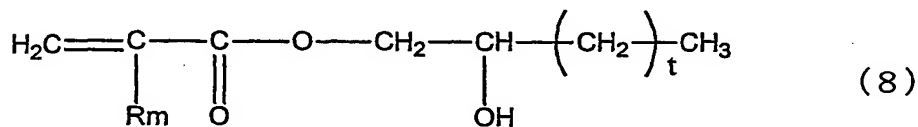
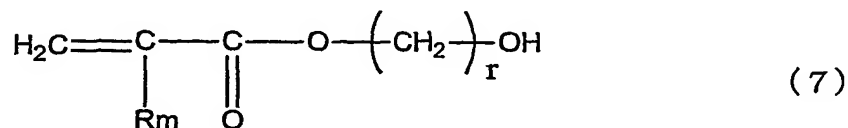
3. (c) (チオ) ウレタン結合を有する (メタ) アクリレート化合物

をさらに含有することを特徴とする請求項 1～2 記載の組成物。

4. (d) 一般式 (7)～(10) で表されるいずれか 1 種以上の水酸基含有 (メタ) アクリレート化合物 および

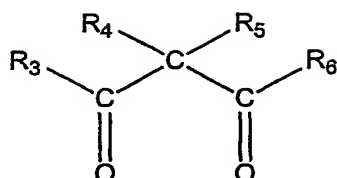
(e) 一般式 (11) で表される  $\beta$ -ジケトン化合物

をさらに含有することを特徴とする請求項 1～3 記載の組成物。



(式中、 $R_m$  は水素原子またはメチル基を表し、 $r$ 、 $t$  は 1～4 の整数、 $u$  はそれぞれ独立に 1～4 の整数、 $v$  はそれぞれ独立に 1～4 の整数、 $w$  はそれぞれ独立に 0

～4を表す)



(11)

(式中、 $R_4$ 、 $R_5$ は水素原子、または一つが水素原子で他方が直鎖もしくは分岐した $C_1 \sim C_4$ アルキル基を表す。 $R_3$ 、 $R_6$ は水素原子、またはそれぞれ独立に水素原子、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基、水酸基、脂肪族残基、芳香族残基、脂環族残基、複素環残基、一つもしくはそれ以上のエーテル、エステル、チオエステル、ケトン基を鎖構造の中に含む $C_1 \sim C_6$ のアルキル基を表すか、または一つもしくはそれ以上の $C_2 \sim C_4$ アルキレン基と置換されてもよい $C_5 \sim C_{10}$ 環を $R_3 R_6$ で形成する)

5. チオウレタン結合またはエピチオスルフィド結合を有する樹脂板表面に塗布、紫外線硬化した膜厚 $2 \mu m$ の硬化膜が、
  - ① 碁盤目テープ法剥離試験(JIS-K5400)が評価点数6以上
  - ② 鉛筆引っ掻き試験値(JIS-K5400)が3H以上
 であることを特徴とする請求項1～4記載の組成物。
6. 請求項1～5記載の組成物を含有するコーティング剤。
7. 請求項1～5記載の組成物を含有する光学材料。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09064

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F20/38, C09D4/00, G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F20/38, C08F120/38, C08F220/38, C09D4/00, G02B1/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-179123 A (Toray Industries, Inc.), 12 July, 1996 (12.07.96), Full text (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 8-295665 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 12 November, 1996 (12.11.96), Full text (Family: none)	1-3, 5-7
Y	JP 9-132563 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 20 May, 1997 (20.05.97), Full text (Family: none)	1-3, 5-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
02 September, 2003 (02.09.03)

Date of mailing of the international search report  
16 September, 2003 (16.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09064

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-124592 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 13 May, 1997 (13.05.97), Full text (Family: none)	1, 3, 5-7
Y	JP 9-309923 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 December, 1997 (02.12.97), Full text (Family: none)	3
X	JP 2001-49148 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 20 February, 2001 (20.02.01), Claims; Par. Nos. [0012] to [0016], [0030] (Family: none)	1, 3, 6
A	JP 10-171117 A (Toray Industries, Inc.), 26 June, 1998 (26.06.98), Full text (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F20/38, C09D4/00, G02B1/04

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F20/38, C08F120/38, C08F220/38, C09D4/00, G02B1/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 8-179123 A (東レ株式会社) 1996. 07. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
Y	JP 8-295665 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 11. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
Y	JP 9-132563 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 05. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 5-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 03

国際調査報告の発送日

16.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
關 政立

4 J

8619



電話番号 03-3581-1101 内線 3455



## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 9-124592 A (三井東圧化学株式会社) 1997. 05. 13, 全文 (ファミリーなし)	1, 3, 5-7
Y	J P 9-309923 A (三菱レイヨン株式会社) 1997. 12. 02, 全文 (ファミリーなし)	3
X	J P 2001-49148 A (三洋化成工業株式会社) 200 1. 02..20, 特許請求の範囲, 【0012】 - 【0016】, 【0030】 (ファミリーなし)	1, 3, 6
A	J P 10-171117 A (東レ株式会社) 1998. 06. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-7